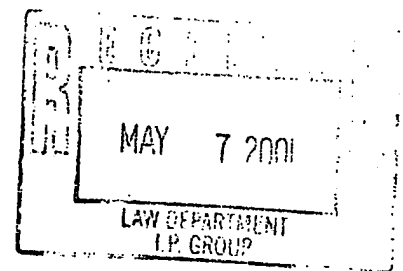


Japanese Kokai Patent Application No. Hei 7[1995]-188577



Job No.: 397-82525

Ref.: RMA/mrf-MENASHI

Translated from Japanese by the Ralph McElroy Translation Company  
910 West Avenue, Austin, Texas 78701 USA

JAPANESE PATENT OFFICE  
PATENT JOURNAL (A)  
KOKAI PATENT APPLICATION NO. HEI 7[1995]-188577

Int. Cl. <sup>6</sup>	C 09 B 67/46 C 08 K 3/00 5/00 C 09 B 67/20 C 09 D 17/00
Filing No.:	Hei 5[1993]-346978
Filing Date:	December 27, 1993
Publication Date:	July 25, 1995
No. of Claims:	3 (Total of 14 pages; FD)
Examination Request:	Not filed

COLORING AGENT FOR A THERMOPLASTIC POLYMER

Applicants:	593142385 Polycol Kogyo Co., Ltd. 135 Kashiwazaki, Iwatsuki-shi, Saitama-ken
	000214043 Chori Co., Ltd. 2-4-7 Kawara-cho, Chuo-ku, Osaka-shi, Osaka-fu
Inventors:	Sanenori Fujiyama 163-12 Okuki, Shiraoka-cho, Minami-Saitama-gun, Saitama-ken
	Masakazu Kimura 604 Musashino No. 13 Diamond Mansion, 2-15-10 Kita-Gendai, Kawaguchi-shi, Saitama-ken

Nobuhiko Naito  
36 Saitobun-cho, Kanagawa-ku,  
Yokohama-shi, Kanagawa-ken

Yoshio Takamura  
3-45-7 Shichijidai, Shirai-cho,  
Inba-gun, Chiba-ken

Agent:

Kazuo Watanabe, patent attorney

### Abstract

#### Constitution

A coloring agent for a thermoplastic polymer containing a coloring component and one or more of stigmasterol, campesterol, brassicasterol,  $\beta$ -cytosterol, or other phytosterols, or modified substances of these phytosterols, as well as a coloring agent for a thermoplastic polymer obtained by further blending a thermoplastic resin as a carrier resin of a masterbatch in these components.

#### Effect

The coloring agent for a thermoplastic polymer of the present invention is excellent in the dispersibility of the coloring component. The formation of a pigment aggregate accompanying the poor dispersion of the coloring agent is not observed even in the case of addition at a ratio from 0.01% in the low concentration region to 30% in the high concentration region with respect to the thermoplastic polymer. Furthermore, it is excellent in uniform coloration characteristics and uniform color formation characteristics of the thermoplastic polymer. Moreover, it is excellent in the thermal stability of the coloration of the thermoplastic polymer required in high-temperature molding.

### Claims

1. A coloring agent for a thermoplastic polymer, characterized by the fact that it contains one or more selected from an inorganic pigment, an organic pigment, a dye, and an inorganic extender as a coloring component, and at least 0.1 wt% of one or more selected from stigmasterol, campesterol, brassicasterol,  $\beta$ -cytosterol, and modified substances of these cyclic alcohols.

2. A coloring agent for a thermoplastic polymer, characterized by the fact that it contains one or more selected from an inorganic pigment, an organic pigment, a dye, and an inorganic extender as a coloring component, at least 0.1 wt% of one or more selected from stigmasterol, campesterol, brassicasterol,  $\beta$ -cytosterol, and modified substances of these cyclic alcohols, and

one or more selected from a synthetic wax, a natural wax, a higher fatty acid, a metal salt of a higher fatty acid, an amide of a fatty acid, etc.

3. The coloring agent for a thermoplastic polymer described in Claim 1 or 2, characterized by the fact that a thermoplastic resin is further blended as a carrier resin.

#### Detailed explanation of the invention

[0001]

##### Industrial application field

The present invention relates to a coloring agent for a thermoplastic polymer. More specifically, it relates to a coloring agent for a thermoplastic polymer containing one or more of stigmasterol, campesterol, brassicasterol,  $\beta$ -cytosterol, or other phytosterols, or modified substances of these phytosterols, as well as a coloring agent for a thermoplastic polymer obtained by further blending a thermoplastic resin as a carrier resin of a masterbatch in these components.

[0002]

##### Prior art

It is common that, in the coloration of a thermoplastic polymer, a coloring component such as a coloring pigment, a dye or the like is mixed beforehand with a fatty acid metal salt, an amide type wax, a polyethylene wax, other polymer waxes, and so on. A dispersion treatment is [often] carried out by co-pulverization, kneading or the like to yield a dry color (a powdered coloring agent). It is sometimes further kneaded with a carrier resin for use as a masterbatch.

[0003]

In the case of coloration with a conventional dry color, a metal salt of a higher fatty acid, such as zinc stearate, magnesium stearate, or the like is blended as a pigment dispersant. This dry color can be used without special problems in coloration in a polyethylene resin, a polypropylene resin, a polystyrene resin, an ABS resin, or other common resins that can be molded at a relatively low temperature. However, in usage in a polyamide resin, a polycarbonate resin, a polyethylene terephthalate resin, or other engineering resins that require high-temperature molding, problems such as thermal deterioration, thermal decomposition, molecular weight reduction and so on of these resins (or thermoplastic polymers) occur. Therefore, it cannot be used.

[0004]

Furthermore, the conventional dry color prepared by blending a coloring component and a polymer wax such as polyethylene wax or the conventional masterbatch prepared by further

blending with a carrier resin has a very good dispersion performance in the coloration of a polyethylene resin, a polypropylene resin, or other polyolefin type resins. Furthermore, it has a relatively good thermal stability. However, on the other hand, miscibility and mixing characteristics with thermoplastic resins (thermoplastic polymers) other than the polyolefin type resins are very poor. The poor dispersion of the coloring component, turbidity, coloring nonuniformity, and other problems occur. Therefore, it cannot be used owing to inappropriateness (poor miscibility, poor dispersion of a coloring pigment, and so on) in coloration on, for example, a polystyrene resin, an AS resin, an ABS resin, or other polystyrene type resins, as well as a polyamide type resin, a polycarbonate resin, a polymethyl methacrylate resin, a polyethylene terephthalate resin, a polymethyl pentene resin, or other engineering resins.

[0005]

Therefore, in the coloration of these engineering resins, the development of a coloring agent for a thermoplastic polymer excellent in dispersibility of the coloring component as well as excellent in miscibility with these resins and thermal stability has been strongly desired.

[0006]

Problems to be solved by the invention

The task of the present invention is to provide a coloring agent for a thermoplastic polymer such that the coloring component can disperse easily to cause uniform coloration without a variation due to the type of thermoplastic polymer. In particular, it will provide a coloring agent for a thermoplastic polymer that, in the case of addition to cause color formation in a polystyrene type resin, a polycarbonate resin, an acrylic resin, a polyethylene terephthalate resin, a polymethyl pentene resin, a polyethylene naphthalate resin, a polyamide type resin, and other thermoplastic polymers having transparency, is excellent in the dispersibility of the coloring component in these thermoplastic polymers, without the formation of pigment spots (aggregates of pigment) due to poor dispersion and color nonuniformity and so on due to poor miscibility.

[0007]

Furthermore, it will provide a coloring agent for a thermoplastic polymer that, even in the case of addition to cause color formation in engineering resins requiring high-temperature molding at a molding processing temperature exceeding 240°C, such as a polycarbonate resin, a polyethylene terephthalate resin, a polymethyl methacrylate resin, a polyamide type resin, and other thermoplastic polymers, does not undergo thermal deterioration, thermal decomposition or

other quality changes, and does not cause a reduction in mechanical strength or other physical properties or a reduction in the molecular weights of these thermoplastic polymers.

[0008]

Means to solve the problems

During the accumulation of zealous investigations in order to solve the problems of the conventional coloring agents described previously, the present inventors have attempted the addition and blending of waxy substances extracted from certain plants into the thermoplastic polymers requiring high-temperature molding (having high melting points) mentioned previously, to prepare test samples. As a result, it has been discovered that this waxy substance has a feature of remarkably improving the dispersibility of the coloring component, and has a feature of having good miscibility and mixing characteristics with these thermoplastic polymers, as well as inhibiting thermal decomposition, thermal deterioration or other quality changes due to heat in these thermoplastic polymers. The composition of this substance extracted from plants was analyzed. It has been found that phytosterols and ester components of said phytosterols are contained in a relatively large extent, as to be described later.

[0009]

Furthermore, with a focus on the fact that the controlling agent for cholesterol used in medical applications has said phytosterols, extracted and purified from the plants, as a major component, the present inventors prepared a dry color by blending a coloring component and the like in said controlling agent, followed by mixing and co-pulverization. Furthermore, a masterbatch has been prepared by further blending a carrier resin with an extruder. When these coloring agents were applied to a polycarbonate resin, a polyethylene terephthalate resin, or the like, it was found that the dispersibility of the coloring component is excellent and there is an effect in which thermal decomposition or thermal deterioration does not occur even in high-temperature molding.

[0010]

Furthermore, the present inventors have expanded research in coloration on many types of thermoplastic polymers having transparency and in coloration on many types of thermoplastic polymers requiring high-temperature molding. Good results have been obtained in each case, and the present invention has been accomplished. In other words, the present invention is presented in the following manner.

[0011]

(1) A coloring agent for a thermoplastic polymer, characterized by the fact that it contains one or more selected from an inorganic pigment, an organic pigment, a dye, and an inorganic extender as a coloring component, and at least 0.1 wt% of one or more selected from stigmasterol, campesterol, brassicasterol,  $\beta$ -cytosterol, and modified substances of these cyclic alcohols.

[0012]

(2) A coloring agent for a thermoplastic polymer, characterized by the fact that it contains one or more selected from an inorganic pigment, an organic pigment, a dye, and an inorganic extender as a coloring component, at least 0.1 wt% of one or more selected from stigmasterol, campesterol, brassicasterol,  $\beta$ -cytosterol, and modified substances of these cyclic alcohols, and one or more selected from a synthetic wax, a natural wax, a higher fatty acid, a metal salt of a higher fatty acid, an amide of a fatty acid, etc.

[0013]

(3) The coloring agent for a thermoplastic polymer described in item (1) or item (2) mentioned previously, characterized by the fact that a thermoplastic resin is further blended as a carrier resin. The present invention will be further explained in detail in the following.

[0014]

In the present invention, it is necessary that the coloring component be one or more selected from an inorganic pigment, an organic pigment, a dye, and an inorganic extender. As inorganic pigments among the coloring components, for example, titanium oxide, carbon black, cadmium sulfide (yellow), cadmium sulfoselenide (orange color or red), chrome yellow (yellow lead), chrome orange, rouge (red iron oxide, yellow iron oxide), ultramarine, cobalt violet, chrome green, cobalt aluminate, titanium yellow, zinc sulfide, zinc oxide, barium sulfate, fired pigments (composite metal oxide type pigments), and other inorganic pigments can be used. Furthermore, as the organic pigments or the dyes, an azo type pigment, a polyazo type pigment, an isoindolinone pigment, a quinophthalone pigment, a quinacridone pigment, a perinone type pigment, a perylene pigment, an anthraquinone pigment, a copper phthalocyanine pigment, and other organic pigments or dyes (including fluorescent dyes) can be used. Furthermore, as the inorganic extenders, talc as a light diffusion pigment, clay, silica, calcium carbonate, synthetic and natural zeolites, and other inorganic extenders, as well as mica foil titanium coated powder (a pearlescent) pigment, aluminum, copper or other metal foil powder pigments can be used. The present invention is not to be restricted to these examples.

[0015]

It is necessary that the dispersing medium or the combining medium of the coloring component in the present invention be one or more selected from stigmasterol, campesterol, brassicasterol,  $\beta$ -cytosterol, other cyclic alcohols (phytosterols), and their modified substances.

[0016]

Cyclic alcohols (phytosterols) or their esters (phytosterol esters) are contained in certain types of plants, although they may be in relatively small amounts. They can be extracted from these plants and purified. Furthermore, these phytosterols and phytosterol esters obtained by extraction and purification can be converted to esters of fatty acids and other organic acids or sulfonic acid and other inorganic acids by undergoing reactions. By reactions with Na, K, Ca, Cu, Mg, Zn, Al or other metals, they can be converted into metal compounds (metal addition reaction products) of phytosterols.

[0017]

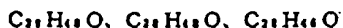
The modified substances of cyclic alcohols mentioned previously in the present invention refer to, for example, phytosterol esters, esters with fatty acids or other organic acids, esters with sulfonic acid or other inorganic acids, metal addition reaction products with Na, K, Ca, Cu, Mg, Zn, Al or the like, and modified substances of cyclic alcohols obtained by the alkoxidation with methyl, ethyl or other alkyls. These modified substances of cyclic alcohols have the same polycyclic basic skeleton as phytosterols.

[0018]

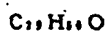
As components of phytosterols, stigmasterol (melting point  $170^{\circ}\text{C}$ ), campesterol (melting point  $157^{\circ}\text{C}$ ), brassicasterol (melting point  $145^{\circ}\text{C}$ ), and  $\beta$ -cytosterol (melting point  $140^{\circ}\text{C}$ ) are cyclic alcohols having high melting points of at least  $140^{\circ}\text{C}$  in any case.

[0019]

The molecular formulas for these cyclic alcohols are:



and

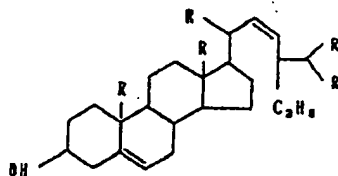




respectively. Furthermore, their structural formulas are shown by Structures 1, 2, 3, and 4 in the following.

[0020]

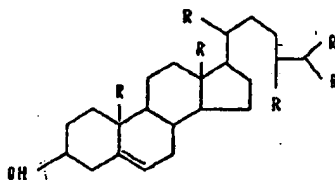
[Structure 1]



(R represents a methyl group.)

[0021]

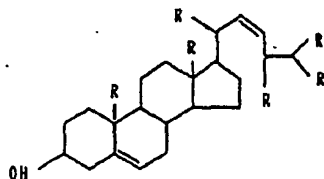
[Structure 2]



(R represents a methyl group.)

[0022]

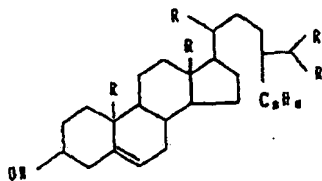
[Structure 3]



(R represents a methyl group.)

[0023]

[Structure 4]



(R represents a methyl group.)

[0024]

These cyclic alcohols are also contained, though in relatively small amounts, in plants, especially soybeans, vegetable seeds, tall [transliteration], red beans, sugar cane or other agricultural products, seaweed or other marine products. These cyclic alcohols are present as mixtures in these plants. For example, cyclic alcohols (phytosterols) are contained at a ratio of about 0.08 wt% in soybeans. The three cyclic alcohols,  $\beta$ -cytosterol, campesterol and stigmasterol, and their esters are the major components. Furthermore, cyclic alcohols are contained at a ratio of about 0.04 wt% in vegetable seeds. The four cyclic alcohols,  $\beta$ -cytosterol, stigmasterol, campesterol and brassicasterol, are the major components.

[0025]

In order to obtain these cyclic alcohols or their esters in large quantities, for example, in the case of soybeans, the scum distilled in the purification and deodorization process for soybean oil is extracted by using hexane, methanol or other solvents. Finally, the cyclic alcohols and their esters can be obtained by crystallization. By further carrying out purification, the purity can be increased.

[0026]

The cyclic alcohols (phytosterols) obtained in this manner have a feature of greatly improving the dispersibility of a coloring component by blending, mixing or kneading in the coloring component. In other words, these cyclic alcohols (phytosterols) are excellent in mixing characteristics and miscibility with thermoplastic polymers, without a variation due to the type of thermoplastic polymers. Among these, they are excellent in mixing characteristics and miscibility with, in particular, a polycarbonate resin, a polyethylene terephthalate resin, a methyl methacrylate resin, a polymethyl pentene resin, a polyethylene naphthalate resin, a polyamide type resin, and other thermoplastic polymers requiring high-temperature molding. Furthermore, the thermoplastic polymers with the addition and blending of the phytosterols have very good thermal stability, without the occurrence of thermal deterioration and molecular weight reduction.

[0027]

Furthermore, esters of cyclic alcohols (phytosterol esters) as another component extracted from the plants are, in general, esters of phytosterols and higher fatty acids. Their melting points are about 90°C or so. There is a tendency in which their melting points are somewhat lower than the melting points of the original cyclic alcohols (phytosterol). However, these cyclic alcohol ester components are also excellent in mixing characteristics and miscibility with the thermoplastic polymers mentioned previously, in the same manner as the original cyclic alcohols. Furthermore, they have a feature of remarkably improving the dispersibility of the coloring component mentioned previously by blending, mixing, or kneading with the coloring component or carrying out other surface treatments. Furthermore, the thermoplastic polymers with the blending of these phytosterol esters have excellent thermal stability.

[0028]

In the present invention, one or more selected from stigmasterol, campesterol, brassicasterol,  $\beta$ -cytosterol, other cyclic alcohols (phytosterols), and their modified substances are, in general, blended at a ratio of 0.1-99 wt%, preferably 2-80 wt%, most preferably

5-60 wt%, with respect to a coloring component, a filler, other additives, and so on. At a blending ratio of less than 0.1 wt%, the effect as the feature of the present invention cannot be expected to a large extent.

[0029]

In the present invention, one or more of the coloring components and one or more selected from stigmasterol, campesterol, brassicasterol,  $\beta$ -cytosterol, and modified substances of these cyclic alcohols are blended and used as a coloring agent (a dry color) for a thermoplastic polymer. Furthermore, a thermoplastic polymer is blended as a carrier resin of a masterbatch to yield a coloring agent (a masterbatch) for a thermoplastic polymer.

[0030]

As thermoplastic polymers to which the coloring agents (a dry color and a masterbatch) for thermoplastic polymers of the present invention can be applied appropriately, for example, a polyamide type resin, a polycarbonate resin, a polymethyl methacrylate resin, a polyethylene terephthalate resin, a polyethylene naphthalate resin, a polymethyl pentene resin, a polyarylate resin, a polybutylene terephthalate resin, a polyoxymethylene resin, a polyether ether ketone resin, a polysulfone resin, a polyphenylene ether resin, a polyphenylene sulfide resin, or other thermoplastic polymers called engineering plastics, as well as polyethylene and its copolymers, polypropylene and its copolymers, polystyrene and its copolymers, AS resins, ABS resins, vinyl chloride and its copolymers, vinylidene chloride and its copolymers, vinyl acetate and its copolymers, styrene-butadiene block copolymers, 1, 2-polybutadiene type thermoplastic elastomers, styrene-butadiene type thermoplastic elastomers, polyamide type elastomers, polyester type elastomers, polyurethane type elastomers, ionomer resins and so on are available.

[0031]

The especially preferred ones among these thermoplastic polymers are polyamide type resins, polymethyl methacrylate resins, polycarbonate resins, polyethylene terephthalate resins, polyethylene naphthalate resins, polyarylate resins, polymethyl pentene resins, AS resins, ABS resins, and other thermoplastic polymers having high melting or softening temperatures and requiring high molding processing temperatures, as well as polystyrene type resins, transparent ABS resins, polypropylene and its copolymers, vinyl acetate and its copolymers, vinyl chloride and its copolymers, vinylidene chloride and its copolymers, polyethylene and its copolymers, and other thermoplastic polymers having transparency.

[0032]

Furthermore, as the carrier resins for the masterbatches of the present invention, the same resins as the thermoplastic polymers mentioned previously can be used. As the especially preferred resins, polyamide type resins, polycarbonate resins, polyethylene terephthalate resins, polystyrene type resins, polymethyl pentene resins, polypropylene resins, and other resins are available.

[0033]

In the present invention, in addition to one or more of the coloring components and one or more selected from stigmasterol, campesterol, brassicasterol,  $\beta$ -cytosterol, and modified substances of these cyclic alcohols, as aids, a synthetic wax, a natural wax, a higher fatty acid, a metal salt of a higher fatty acid, an amide of a higher fatty acid, or other waxes can be blended.

[0034]

For example, as synthetic waxes, a polyethylene wax, a polypropylene wax, a paraffin wax, and other synthetic waxes are available. As natural waxes, montan wax, montan ester and other mineral type waxes, candelilla wax, carnauba wax, sugar cane wax, rice wax (rice bran hardened oil) and other plant type waxes, beeswax, beef tallow hardened oil, and other animal type waxes are available. Furthermore, calcium stearate, magnesium stearate, zinc stearate, aluminum stearate, and other metal salts of higher fatty acids, ethylene bisamide, oleic acid amide, and other fatty acid amide type lubricants, higher fatty acids, aliphatic alcohols, alcohol esters of fatty acids, other commonly used additives, and so on are included.

[0035]

In the coloring agents (a dry color and a masterbatch) for thermoplastic polymers of the present invention, if necessary, an oxidation inhibitor, a thermal deterioration inhibitor, a metal deactivator and other additives for the prevention of thermal deterioration during molding processing, an ultraviolet absorber, a light stabilizer, and other additives for the improvement of the light resistance of the molded products of thermoplastic polymers can be blended. Furthermore, an electrostatic inhibitor for the prevention of electrostatic characteristics of resins, a turbidity inhibitor, and other additives can be blended.

[0036]

As methods for the manufacture of a coloring agent for a thermoplastic polymer of the present invention, mixing by a Henschel mixer, a blender or the like, co-pulverization by an atomizer or other micropulverizers, kneading by a kneader, or other kneading machines, or by a

biaxial extruder, a uniaxial extruder or other extruders (screw type kneading extruders), and any other publicly known methods can also be adopted.

[0037]

For example, in the case of the manufacture of a coloring agent (a dry color) for a thermoplastic polymer of the present invention, it is possible to use a method in which the coloring component and the cyclic alcohol (a phytosterol) or its modified substance are mixed with a Henschel mixer, a ribbon blender, a drum tumbler, or other mixing machines, or co-pulverized by using an atomizer, a pin mill or other micropulverizers, to yield a powdered dry color. Alternatively, they are mixed and kneaded by using a two-roll mill, a three-roll mill, or other roll mills, a heating kneader, a pressurizing heating kneader, a Banbury mixer, an intensive mixer, or other kneading machines, and then made into a pellet form or a granular form. It can also be further pulverized into a dry color.

[0038]

Furthermore, in the case of the manufacture of a masterbatch, it is possible to use a method in which, after blending of a blend consisting of a coloring component and a cyclic alcohol (a phytosterol) or its modified substance, or a thermoplastic polymer as a carrier resin mentioned previously into a dry color and pelletized or granular coloring agent prepared by the method described previously, it is kneaded with an extruder (a screw type kneading extruder) or the like and then made into a pelletized (granulated) masterbatch.

[0039]

The dry color type or the masterbatch type coloring agent for a thermoplastic polymer is mixed with the thermoplastic polymer mentioned previously to yield a colored thermoplastic resin composition. At this time, the coloring agent for a thermoplastic polymer of the present invention is added at a ratio of 0.01-30% with respect to the thermoplastic polymer.

[0040]

The thermoplastic resin composition obtained in this manner is excellent in the dispersibility of the coloring component, in comparison to a conventional common coloring agent. It is useful as a resin composition which does not have the occurrence of pigment spots (aggregates of pigment), color nonuniformity, color formation nonuniformity, and so on due to the poor dispersion of the coloring agent. Furthermore, this thermoplastic resin composition can be molded into a variety of molded bodies including films, fibers, etc.

[0041]

Effect of the invention

(1) Excellent in dispersibility of the coloring component in the thermoplastic polymer

The coloring agent for a thermoplastic polymer of the present invention is excellent in the dispersibility of the coloring component. Even in the case of the addition at a ratio of 0.01% in the low concentration region to 30% in the high concentration region, with respect to the thermoplastic polymer, no formation of pigment aggregates accompanying the poor dispersion of the coloring component is observed.

(2) Excellent in uniform coloration characteristics and uniform color formation characteristics in thermoplastic polymers

A polycarbonate resin, polyethylene terephthalate resin, polyamide resin, polymethyl methacrylate resin, polybutylene terephthalate resin, and other thermoplastic polymers have been considered as polymers in which it is very difficult for uniform coloration or uniform color formation to occur. However, even in the case of the addition of the coloring agent for a thermoplastic polymer of the present invention at a ratio of 0.01% in the low concentration region to 30% in the high concentration region to these polymers, color formation nonuniformity, coloration nonuniformity, and other color nonuniformities do not occur.

[0042]

(3) Excellent in the thermal stability of the coloration of the thermoplastic polymer requiring high-temperature molding

The coloring agent for a thermoplastic polymer of the present invention is excellent in thermal stability during resin coloration. A polycarbonate resin, polyethylene terephthalate resin, polyamide resin, polymethyl methacrylate resin, polybutylene terephthalate resin, and so on require high-temperature molding. However, even in the case of addition for color formation at a ratio of 0.01% in the low concentration region to 30% in the high concentration region with respect to thermoplastic polymers with the easy occurrence of thermal deterioration and thermal decomposition of these resins, these thermoplastic polymers are free from the occurrence of the thermal deterioration, thermal decomposition, or other quality changes. Furthermore, a reduction in mechanical strength or other physical properties or a reduction in the molecular weights of these thermoplastic polymers does not occur.

[0043]

Application examples

The present invention will be explained specifically in detail with application examples in the following. However, the present invention is not to be restricted to these application examples. In the application examples, % refers to wt%.

[0044]

Application Examples 1-9 and Comparative Examples 1-5

With respect to the coloring component shown in Table 1, a cyclic alcohol (containing at least 90% as a phytosterol) was blended in a range of 0-100%. After mixing with a Henschel mixer, it was further co-pulverized in an atomizer (a micropulverization mixer) to obtain a coloring agent for a thermoplastic polymer of the present invention (a dry color) of a dry color type. Furthermore, for comparison, a dry color was prepared by blending a dry color, without blending a cyclic alcohol, and a metal salt of a higher fatty acid. The compositions of these dry colors are shown in Table 2.

[0045]

Furthermore, these dry colors were added in the range of 0.01-30% with respect to a transparent polystyrene (GPPS) (Styron 666, a commercial product name, Asahi Kasei Ind. Co., Ltd.) with a density of  $1.03 \text{ g/cm}^3$ , and a melt-flow rate (MFR) of 7.5 g/10 min. After blending, a three-stage flat plate mold with a thickness of 1 mm, 2 mm, and 3 mm was installed by using an injection-molding machine with a mold tightening pressure of 40 metric tons. A colored molded product (a plate) was prepared under the molding conditions of a molding temperature of  $240^\circ\text{C}$ , an injection pressure of  $40 \text{ kg/cm}^2$ , and a molding cycle of 60 sec/cycle.

[0046]

For these colored molded products (plates), a comparison was made with the dry color without blending of a cyclic alcohol, and the dry color with blending of a metal salt of a higher fatty acid. Depending on the blending concentration in the case of blending of the cyclic alcohol, the presence or absence of aggregates of the coloring component and particle diameters of the aggregates were observed with an optical microscope. The evaluation of dispersibility was carried out.

[0047]

As a result, the dry color of the present invention exhibited a very good dispersibility, essentially without coarse aggregates of the coloring component observed. Furthermore, with the



dry color of the present invention, a high dispersion effectiveness was obtained with respect to each pigment, without it being affected by the type of coloring component. Furthermore, the dispersion effectiveness of the cyclic alcohol (containing at least 90% as the phytosterol) increased virtually in proportion to the blending concentration. The appropriate blending concentration obtained from the experimental results was 20-80%.

[0048]

In contrast to this, for coloring pigments without blending of cyclic alcohols given in Table 2, coarse aggregates with particle diameters exceeding 100  $\mu\text{m}$  were observed numerously. Furthermore, coloring agents obtained by blending of metal salts of higher fatty acids commonly used conventionally as given in Table 2 also exhibited a very good dispersibility. However, when these dispersants of the type of the metal salts of higher fatty acids were added and mixed in a polycarbonate resin, a polyethylene terephthalate resin, a polybutylene terephthalate resin, a polyacetal resin, a polyamide resin, or other engineering resins, thermal deterioration, thermal decomposition, and pronounced molecular weight reduction occurred with respect to these resins. Since there is a trend of a reduction in mechanical properties of the resins to a large extent, they cannot be used in practice.

[0049]

Application Examples 10-20 and Comparative Examples 6-13

With respect to the coloring component shown in Table 1, a cyclic alcohol (containing at least 90% as a phytosterol) was blended in a range of 0-100%. After kneading in a three-roll mill heated to a temperature of 140°C, it was further mixed with Panlite L-1225 (a commercial product name, by Teijin Kasei Co., Ltd.). It was kneaded with a biaxial extruder with a diameter of 35 mm and pelletized to obtain a coloring agent (a masterbatch) for a thermoplastic polymer of the present invention of a colored master pellet type. As comparative examples, a masterbatch obtained by blending of a metal salt of a higher fatty acid and a common colored masterbatch obtained by blending of a polyethylene wax were prepared. The compositions of these colored masterbatches are shown in Table 3.

[0050]

Furthermore, after the addition of these colored masterbatches to Panlite L-1225 in a range of 1-30 wt%, a two-stage flat plate mold with a molded product thickness of 2 mm and 3 mm was installed by using an injection-molding machine with a mold tightening pressure of 40 metric tons. A colored molded product (a plate) was prepared under molding conditions of a

molding temperature of 290°C, an injection pressure of 60 kg/cm<sup>2</sup>, and a molding cycle of 60 sec/cycle.

[0051]

For these colored molded products (plates), a comparison was made with the masterbatch without blending of a cyclic alcohol, and the common masterbatch with blending of a polyethylene wax. Depending on the blending concentration of the masterbatch of the present invention, tests were carried out on the pigment dispersibility and the uniform coloration characteristics on the surface of the colored molded product. For the pigment dispersibility, the presence or absence of coarse pigment aggregates exceeding 100  $\mu\text{m}$  in the colored molded products and sizes of the coarse aggregates (particle diameters of the aggregates) were compared in the same manner as in Application Examples 1-9, by using an optical microscope. Furthermore, in regard to the coloration uniformity of the colored molded product, for the coloration nonuniformity of the molded product surface and the formation state of the color formation nonuniformity, with the center portion of the colored molded product as the reference color formation, color differences ( $\Delta E$ ) at four points near the peripheral corners were measured by using a color measuring spectrophotometer (a color difference meter). In the case of coloration of the polycarbonate resin, the coloration uniformity (color difference ( $\Delta E$ )) test results for the molded product surface are shown in Table 4.

[0052]

As a result, as shown in Table 4, in the case of coloration of the polycarbonate resin with the colored masterbatch of the present invention, the color difference exhibited a numerical value of 0.5 or less in the range of the added concentration of the masterbatch from the low concentration region of 1% to the high concentration region of 30%. There was no color formation nonuniformity in the molded product. Very stable coloration uniformity was exhibited.

[0053]

In contrast to this, with the common masterbatch shown in the comparative example, the color difference ( $\Delta E$ ) exhibited a relatively high numerical value of 1.5-2.0 or higher even in the low concentration region of 1%. Furthermore, a large variation in the values of the color difference ( $\Delta E$ ) due to measurement locations of the molded product was observed. Furthermore, in the high concentration region for the added concentration of the masterbatch of at least 5%, the color difference ( $\Delta E$ ) showed very high numerical values of 3-5 or higher. Moreover, depending on the measurement locations of the colored molded product, a very large variation was exhibited. This shows that, for the conventional masterbatch obtained by blending of

polyethylene wax or a metal salt of a higher fatty acid as a pigment dispersant, coloration nonuniformity occurs severely in the case of coloration on a thermoplastic polymer.

[0054]

Application Examples 21-31 and Comparative Examples 14-21

In general, for a thermoplastic polymer, thermal deterioration, oxidative deterioration, thermal decomposition or other deterioration phenomena of a resin occur owing to the addition of a coloring component, a lubricant, a dispersant, a filler or the like. This is the cause of a reduction in the mechanical strength accompanied by such resin deterioration. In particular, for engineering resins requiring high-temperature molding, a coloring agent or an additive used in these greatly affects the mechanical properties of the resins. Comparative tests on the thermal stability for the comparison of the coloring agent for a thermoplastic polymer of the present invention and other common coloring agents were carried out in the following manner.

[0055]

In regard to the coloring agent (a dry color or a masterbatch) for a thermoplastic polymer of the present invention prepared by blending of a cyclic alcohol (containing at least 90% as a phytosterol) in the range of 0-100% as a coloring component shown in Table 1, tests on the thermal stability (mechanical resin property and strength tests and measurements of molecular weight reductions of resins) were carried out for the case of addition to and coloration of engineering resins requiring high-temperature molding.

[0056]

Furthermore, as comparative examples, comparative tests were carried out on a dry color obtained by blending of polyethylene wax as a common coloring agent used conventionally and a dry color obtained by blending of a metal salt of a higher fatty acid.

[0057]

As an evaluation test for thermal stability, for a polycarbonate resin and a polyethylene terephthalate resin, molecular weights (by the intrinsic viscosity method) of the resins were measured, and the evaluation of the thermal stability was carried out from the extents of reductions in the molecular weights. The test results are shown in Figures 1-4. Furthermore, as a comparison of extents of reductions in mechanical resin properties due to thermal deterioration or thermal decomposition, Izzod impact strengths of the colored molded products were measured. The results are shown in Table 5.

[0058]

As a result, as shown in Figures 1-4, with the coloring dry color and the coloring masterbatch of the present invention prepared by blending of the cyclic alcohol (containing at least 90% as the phytosterol), in the case of addition into a polycarbonate resin for coloration and molding, coloration was achieved essentially without a reduction in the molecular weight of the polycarbonate resin. Moreover, even for the actual colored molded product, as shown in Table 5, essentially no reduction in the Izzod impact strength was observed.

[0059]

In comparison to this, with the coloring agent obtained by blending of a metal salt of a higher fatty acid commonly used conventionally, a tendency toward drastic reduction in the molecular weight of the polycarbonate resin was observed. Furthermore, even at a common addition concentration, the molecular weight was decreased by about 70%, or 15,000-18,000, with respect to the original molecular weight (25,000). Moreover, even for the Izzod impact strength of the colored molded product, a reduction in the Izzod impact strength in proportion to the addition concentration was pronouncedly observed.

[0060]

#### Application Example 32

As an inorganic pigment, rutile type titanium oxide (Taipeku [transliteration] CR-60, a commercial product of Ishihara Sangyo Co., Ltd.) with a density of  $4.2 \text{ g/cm}^3$  and an average particle diameter of  $0.21 \text{ }\mu\text{m}$  was used. In this titanium oxide, a cyclic alcohol (containing more than 90% as a phytosterol) was blended at 20%. After mixing with a Henschel mixer, it was further co-pulverized in an atomizer (a micropulverization mixer) to obtain a coloring agent (a dry color) for a thermoplastic polymer of the present invention of the dry color type.

[0061]

Furthermore, after the addition of this dry color at a concentration of 0.01-10% with respect to polyethylene terephthalate (Mitsui PET J125, a commercial product of Mitsui Pet Resin Co., Ltd.) with a density of  $1.40 \text{ g/cm}^3$  and a melting point of  $260^\circ\text{C}$ , an injection-molding machine with a mold tightening pressure of 40 metric tons was used to prepare a colored molded product (a plate) under the molding conditions of a molding temperature of  $270^\circ\text{C}$ , an injection pressure of  $50 \text{ kg/cm}^2$ , and a molding cycle of 60 sec/cycle.

[0062]

For this colored molded product (a plate), the measurement of the molecular weight of the polyethylene terephthalate resin was carried out by the solution viscosity method. From the extent of the reduction in the molecular weight, the thermal stability of the coloring agent was evaluated. The results are shown in Figure 5.

[0063]

As a result, with the coloring agent for the thermoplastic polymer of the present invention, essentially no reduction in the molecular weight of the polyethylene terephthalate resin was observed at the addition concentration from the low concentration of 0.01% to the relatively high concentration of 5%. However, with the addition at a high concentration of 10%, some molecular weight reduction was observed.

[0064]

#### Comparative Example 22

A metal salt of a higher fatty acid was blended instead of the cyclic alcohol (containing at least 90% as the phytosterol) with respect to Application Example 32. In the same manner as in Application Example 32, a coloring agent of the common dry color type was prepared. Furthermore, a colored molded product plate was prepared by using the same resin, molding apparatus and molding conditions as those in Application Example 32. For this colored molded product, the measurement of the molecular weight of the polyethylene terephthalate resin was carried out. The results are shown in Figure 5.

[0065]

In the case of the common coloring agent obtained by blending of the metal salt of a higher fatty acid, no particularly pronounced molecular weight reduction was observed at a concentration up to an extremely minute amount of 0-0.01% as the addition concentration. However at a relatively low concentration of 0.025% or higher as the addition concentration, a pronounced molecular weight reduction was observed. At an addition concentration of 0.5%, the molecular weight was reduced by about 60%.

[0066]

#### Application Example 33

As an organic pigment, the commercial product First Genple [transliteration] 5050 (manufactured by Dainippon Ink Co., Ltd.) of  $\alpha$  type copper phthalocyanine blue (C. I. Pigment Blue 15:4) with a density of  $1.6 \text{ g/cm}^3$  and an average particle diameter of  $0.10 \mu\text{m}$  was used. A

cyclic alcohol (containing more than 90% as a phytosterol) was blended at 50%. After mixing with a Henschel mixer, it was further co-pulverized in an atomizer (a micropulverization mixer) to obtain a coloring agent (a dry color) for a thermoplastic polymer of the present invention of the dry color type.

[0067]

Furthermore, after the addition of this dry color at a concentration of 0.01-10% with respect to polyethylene terephthalate (Mitsui PET J125, a commercial product of Mitsui Pet Resin Co., Ltd.) with a density of  $1.40 \text{ g/cm}^3$  and a melting point of  $260^\circ\text{C}$ , an injection-molding machine with a mold tightening pressure of 40 metric tons was used to prepare a colored molded product (a plate) under the molding conditions of a molding temperature of  $270^\circ\text{C}$ , an injection pressure of  $50 \text{ kg/cm}^2$ , and a molding cycle of 60 sec/cycle.

[0068]

For this colored molded product, the measurement of the molecular weight of the polyethylene terephthalate resin was carried out by the solution viscosity method, in the same manner as in Application Example 32. From the extent of the reduction in the molecular weight, the thermal stability of the coloring agent was evaluated. The results are shown in Figure 6.

[0069]

As a result, with the coloring agent for the thermoplastic polymer of the present invention, essentially no reduction in the molecular weight of the polyethylene terephthalate resin was observed at the addition concentration from the low concentration of 0.01% to the relatively high concentration of 5%. However, with the addition at a high concentration of 10%, some molecular weight reduction was observed.

[0070]

#### Comparative Example 23

A metal salt of a higher fatty acid was blended instead of the cyclic alcohol (containing at least 90% as the phytosterol) with respect to Application Example 33. In the same manner as in Application Example 33, a coloring agent of the common dry color type was prepared. Furthermore, a colored molded product (a plate) was prepared by using the same resin, molding apparatus and molding conditions as those in Application Example 33. For this colored molded product, the measurement of the molecular weight of the polyethylene terephthalate resin was carried out. The results are shown in Figure 6.

[0071]

As a result, in the case of the common coloring agent obtained by blending of the metal salt of a higher fatty acid, no particularly pronounced molecular weight reduction was observed at a concentration up to an extremely minute amount of 0.01% as the addition concentration. However at a relatively low concentration of 0.02% or higher as the addition concentration, a pronounced molecular weight reduction was observed. At an addition concentration of 0.3%, the molecular weight was reduced by about 50%.

[0072]

Table 1

① 着色成分の種類

② 記号	③ 着色成分	④	⑤ C. I. Name
TW-1	酸化チタン系ホワイト	④	無機顔料 Pigment White 6
UB-2	ウルトラマリンブルー	⑥	無機顔料 Pigment Blue 29
OY-3	縮合アゾ系イエロー	⑦	有機顔料 Pigment Yellow 94
OR-4	ペリレン系レッド	⑨	有機顔料 Pigment Red 178
CB-5	フタロシアニン系ブルー	⑩	有機顔料 Pigment Blue 15
BK-6	カーボンブラック	⑪	無機顔料 Furnace Black type
DY-7	モノアゾ系イエロー	⑫	染料 Solvent Yellow 16
DR-8	アンスラキノ系レッド	⑬	染料 Solvent Red 151

⑭

- Key:
- 1 Types of coloring components
  - 2 Symbol
  - 3 Coloring component
  - 4 Titanium oxide type white
  - 5 Inorganic pigment
  - 6 Ultramarine blue
  - 7 Condensed azo type yellow
  - 8 Organic pigment
  - 9 Perylene type red
  - 10 Phthalocyanine type blue
  - 11 Carbon black
  - 12 Monoazo type yellow
  - 13 Dye
  - 14 Anthraquinone type red

[0073]

Table 2. Compositions of coloring agents (dry colors) for thermoplastic polymers

	着色成分 (%) ①		STEL (%) ④	高級脂肪酸の金属塩 (%) ②
	③ 記号	配合量		
⑤ 実施例 1	TW-1	90	10	0
実施例 2	UB-2	10	30	0
実施例 3	OY-3	50	50	0
実施例 4	CB-5	30	70	0
実施例 5	BK-6	20	80	0
実施例 6	DY-7	99.9	0.1	0
実施例 7	DY-7	99	1	0
実施例 8	DY-7	95	5	0
実施例 9	DR-8	90	10	0
⑥ 比較例 1	TW-1	90	0	10
比較例 2	TW-1	100	0	0
比較例 3	CB-5	30	0	70
比較例 4	CB-5	100	0	0
比較例 5	DR-8	100	0	0

⑦ STEL: 環状アルコール (フィトステロール成分として 90% 以上含有)

- Key:
- 1 Coloring component (%)
  - 2 Metal salt of a fatty acid (%)
  - 3 Symbol
  - 4 Amount of blending
  - 5 Application Example
  - 6 Comparative Example
  - 7 STEL: A cyclic alcohol (containing at least 90% as a phytosterol component)



[0074]

Table 3. Compositions of coloring agents (masterbatches) for thermoplastic polymers

	着色成分 (%) (1)		STEL (%)	PEワックス (%) (2)	高級脂肪酸の金属塩 (%) (3)	樹脂 (%) (4)
	(5) 記号	(6) 配合量				
(7) 実施例10	TW-1	3.5	1.5	0	(3) 0	5.0
実施例11	TW-1	1.5	3.5	0	0	5.0
実施例12	OR-4	3.0	2.0	0	0	5.0
実施例13	CB-5	5	5.5	0	0	6.0
実施例14	BK-6	1.0	2.0	0	0	7.0
実施例15	BK-6	1	2.9	0	0	7.0
実施例16	DY-7	3.0	1.0	0	0	6.0
実施例17	DY-7	2.0	2.0	0	0	6.0
実施例18	DR-8	4.0	1.0	0	0	5.0
実施例18	DR-8	2.5	2.5	0	0	5.0
実施例20	DR-8	1.0	4.0	0	0	5.0
(7) 比較例6	OY-3	1.0	0	3.0	0	6.0
比較例7	OR-4	3.0	0	0	2.0	5.0
比較例8	OR-4	1.0	0	4.0	0	5.0
比較例9	CB-5	5	0	5.5	0	6.0
比較例10	BK-6	1.0	0	0	2.0	7.0
比較例11	BK-6	1	0	2.9	0	7.0
比較例12	DY-7	3.0	0	0	1.0	6.0
比較例13	DR-8	1.0	0	4.0	0	5.0
(9) 樹脂: パンライト L-1225 (帝人化成 (株) 商品名)						

- Key: 1 Coloring component (%)  
 2 PE wax (%)  
 3 Metal salt of a fatty acid (%)  
 4 Resin (%)  
 5 Symbol  
 6 Amount of blending  
 7 Application Example  
 8 Comparative Example  
 9 Resin: Panlite L-1225 (a commercial product, by Teijin Kasei Co., Ltd.)

[0075]

Table 4. Color difference ( $\Delta E$ )/uniform coloration characteristics of the colored molded product surface

	着色剤の添加濃度 (%) ①	各点 (4点) における色差 ( $\Delta E$ ) ②			
		1	2	3	4
③ 実施例10	1	0.14	0.11	0.08	0.12
実施例11	3	0.04	0.02	0.00	0.01
実施例12	5	0.02	0.03	0.03	0.01
実施例13	8 0	0.00	0.00	0.00	0.01
実施例14	5	0.00	0.00	0.00	0.01
実施例15	2 0	0.00	0.00	0.00	0.00
実施例16	0. 5	0.17	0.18	0.15	0.08
実施例17	1	0.08	0.06	0.05	0.05
実施例18	5	0.01	0.02	0.00	0.01
実施例19	1 0	0.00	0.00	0.01	0.00
実施例20	3 0	0.00	0.00	0.00	0.00
④ 比較例 6	5	3.38	2.76	3.13	3.24
比較例 7	5	3.05	2.42	3.44	1.89
比較例 8	1 0	2.75	2.07	3.15	4.13
比較例 9	3 0	2.65	4.52	1.47	3.78
比較例10	5	2.30	1.57	3.74	2.63
比較例11	2 0	4.67	3.24	5.68	8.03
比較例12	0. 5	3.94	6.28	2.65	5.45
比較例13	3 0	4.12	3.32	5.24	2.43

Key: 1 Addition concentration of the coloring agent (%)  
 2 Color difference ( $\Delta E$ ) at various points (4 points)  
 3 Application Example  
 4 Comparative Example

[0076]

Table 5. Comparison of Izzod impact strengths due to the addition concentration of the coloring agent

	使用した着色剤の組成 (1)	添加濃度によるアイゾット衝撃強度 (2)			
		1%	3%	5%	10%
③ 実施例21 実施例10	③	83	82	82	80
実施例22 実施例11		82	82	81	80
実施例23 実施例12		83	81	81	80
実施例24 実施例13		83	83	81	81
実施例25 実施例14		83	82	80	79
実施例26 実施例15		82	82	81	80
実施例27 実施例16		83	82	82	81
実施例28 実施例17		82	82	82	81
実施例29 実施例18		82	83	82	81
実施例30 実施例19		82	82	82	81
実施例31 実施例20		83	83	82	82
④ 比較例14 比較例6	④	80	78	74	66
比較例15 比較例7		72	64	60	54
比較例16 比較例8		81	78	75	62
比較例17 比較例9		80	77	72	64
比較例18 比較例10		72	66	58	51
比較例19 比較例11		81	78	72	65
比較例20 比較例12		73	67	62	54
比較例21 比較例13		80	77	73	64

⑤ ブランク（添加なし）のアイゾット衝撃強度：82 Kg f/cm/cm

- Key: 1 Composition of the coloring agent used  
 2 Izzod impact strengths due to the addition concentration  
 3 Application Example  
 4 Comparative Example  
 5 Izzod impact strength of the blank (no addition): 82 kg f/cm/cm

#### Brief description of the figures

Figure 1 is a graph showing the relationship between the addition concentration and the molecular weight of a polycarbonate resin when a coloring agent (a dry color) for a thermoplastic polymer of the present invention is added to the polycarbonate resin.

Figure 2 is a graph showing the relationship between the addition concentration and the molecular weight of a polycarbonate resin when a coloring agent (a dry color) for a thermoplastic polymer of the present invention is added to the polycarbonate resin.

Figure 3 is a graph showing the relationship between the addition concentration and the molecular weight of a polycarbonate resin when a coloring agent (a masterbatch) for a thermoplastic polymer of the present invention is added to the polycarbonate resin.

Figure 4 is a graph showing the relationship between the addition concentration and the molecular weight of a polycarbonate resin when a coloring agent (a masterbatch) for a thermoplastic polymer of the present invention is added to the polycarbonate resin.

Figure 5 is a graph showing the relationship between the addition concentration and the molecular weight of a polyethylene terephthalate resin when a coloring agent (a dry color) for a thermoplastic polymer of the present invention is added to the polyethylene terephthalate resin.

Figure 6 is a graph showing the relationship between the addition concentration and the molecular weight of a polyethylene terephthalate resin when a coloring agent (a dry color) for a thermoplastic polymer of the present invention is added to the polyethylene terephthalate resin.

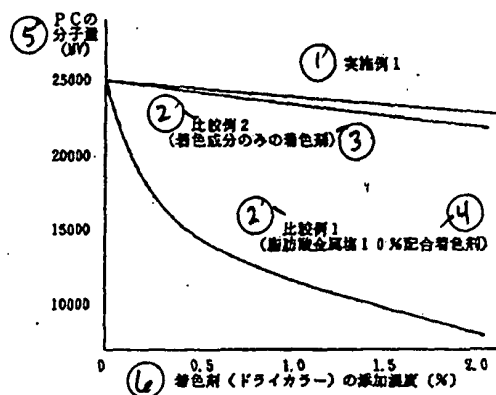


Figure 1

- Key:
- 1 Application Example
  - 2 Comparative Example
  - 3 Coloring agent of the coloring component alone
  - 4 Coloring agent blended with 10% of a fatty acid metal salt
  - 5 Molecular weight of PC (MW)
  - 6 Addition concentration of a coloring agent (a dry color) (%)

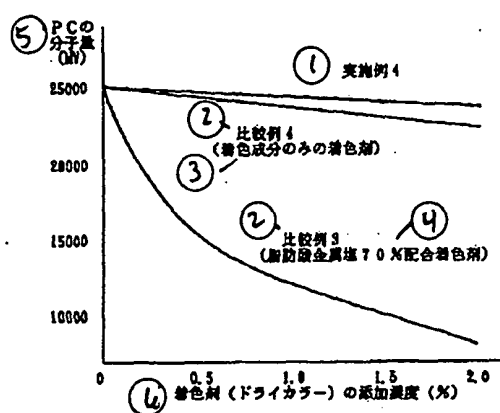


Figure 2

- Key: 1 Application Example  
 2 Comparative Example  
 3 Coloring agent of the coloring component alone  
 4 Coloring agent blended with 70% of a fatty acid metal salt  
 5 Molecular weight of PC (MW)  
 6 Addition concentration of a coloring agent (a dry color) (%)

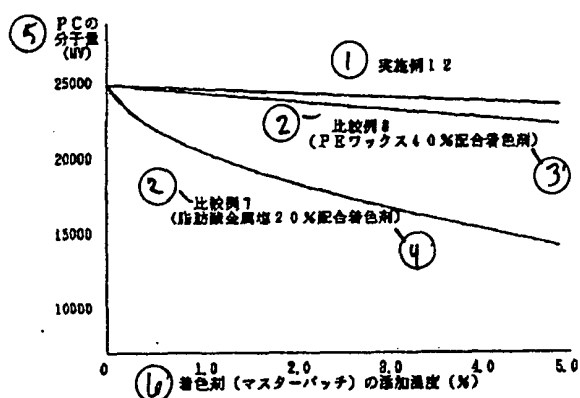


Figure 3

- Key: 1 Application Example  
 2 Comparative Example  
 3 Coloring agent blended with 40% of PE wax  
 4 Coloring agent blended with 20% of a fatty acid metal salt  
 5 Molecular weight of PC (MW)  
 6 Addition concentration of a coloring agent (a masterbatch) (%)

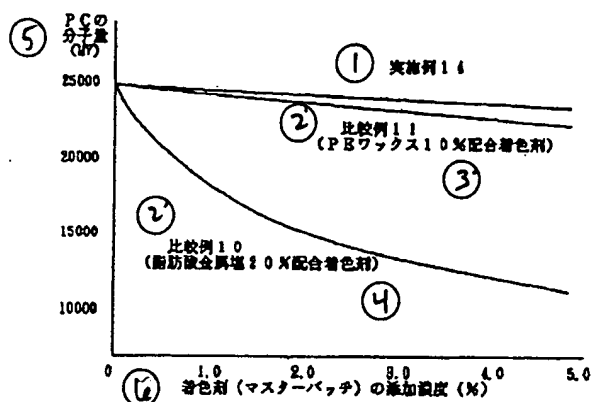


Figure 4

- Key:
- 1 Application Example
  - 2 Comparative Example
  - 3 Coloring agent blended with 10% of PE wax
  - 4 Coloring agent blended with 20% of a fatty acid metal salt
  - 5 Molecular weight of PC (MW)
  - 6 Addition concentration of a coloring agent (a masterbatch) (%)

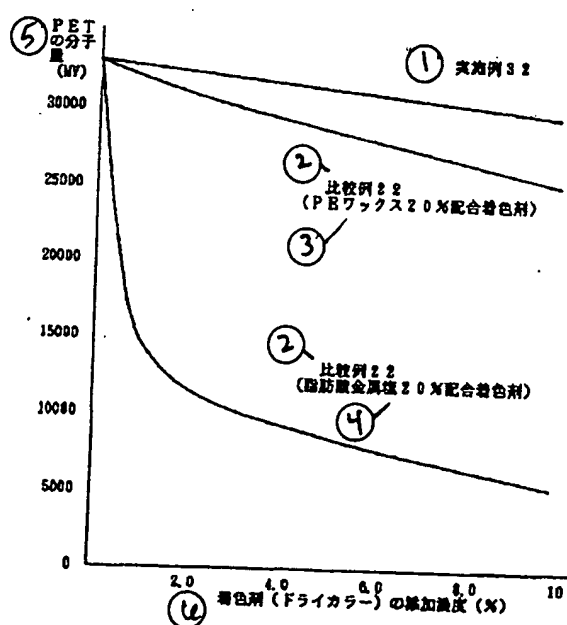


Figure 5

- Key: 1 Application Example  
 2 Comparative Example  
 3 Coloring agent blended with 20% of PE wax  
 4 Coloring agent blended with 20% of a fatty acid metal salt  
 5 Molecular weight of PET (MW)  
 6 Addition concentration of a coloring agent (a dry color) (%)

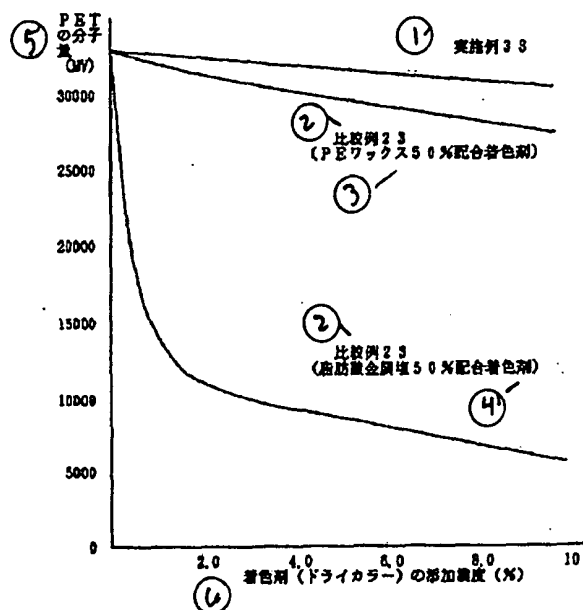


Figure 6

- Key: 1 Application Example  
 2 Comparative Example  
 3 Coloring agent blended with 50% of PE wax  
 4 Coloring agent blended with 50% of a fatty acid metal salt  
 5 Molecular weight of PET (MW)  
 6 Addition concentration of a coloring agent (a dry color) (%)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-188577

(43) 公開日 平成7年(1995)7月25日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 B 67/46		B		
C 0 8 K 3/00	K A A			
5/00	K A J			
C 0 9 B 67/20		F		
C 0 9 D 17/00	P U J			

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願平5-346978	(71) 出願人	593142385 ポリコール興業株式会社 埼玉県岩槻市柏崎135
(22) 出願日	平成5年(1993)12月27日	(71) 出願人	000214043 蝶理株式会社 大阪府大阪市中央区瓦町2丁目4番7号
		(72) 発明者	藤山 寛則 埼玉県南埼玉郡白岡町小久喜163番地の12
		(72) 発明者	木村 昌数 埼玉県川口市北原台2丁目15番地の10号 むさし野第13ダイヤモンドマンション 604号
		(74) 代理人	弁理士 渡辺 一雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性重合体用着色剤

(57) 【要約】

【構成】 着色成分と、スチグマステロール、カンベステロール、ブラシカステロール、 $\beta$ -シトステロール等のフィトステロールまたはこれらのフィトステロールの改質物の1種または2種以上を含有する熱可塑性重合体用着色剤、並びにこれらの成分にさらにマスターバッチのキャリアーレジンとして熱可塑性樹脂を配合してなる熱可塑性重合体用着色剤。

【効果】 本発明の熱可塑性重合体用着色剤は、着色成分の分散性に優れており、熱可塑性重合体に対して、低濃度域の0.01%から高濃度域の30%の割合で添加した場合においても、着色剤の分散不良に伴う顔料凝集体の発生が見られない。また、熱可塑性重合体への均一着色性および均一発色性に優れている。さらに、高温成形が要求される熱可塑性重合体の着色熱安定性に優れている。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 着色成分として無機顔料、有機顔料、染料および無機体質顔料から選ばれた1種または2種以上、並びに少なくとも0.1重量%のステグマステロール、カンペステロール、ブラシカステロール、 $\beta$ -シトステロールおよびこれら環状アルコールの改質物から選ばれた1種または2種以上を含有することを特徴とする熱可塑性重合体用着色剤。

【請求項2】 着色成分として無機顔料、有機顔料、染料および無機体質顔料から選ばれた1種または2種以上、少なくとも0.1重量%のステグマステロール、カンペステロール、ブラシカステロール、 $\beta$ -シトステロールおよびこれら環状アルコールの改質物から選ばれた1種または2種以上、並びに合成ワックス、天然ワックス、高級脂肪酸、高級脂肪酸の金属塩および脂肪酸のアミド等から選ばれた1種または2種以上を含有することを特徴とする熱可塑性重合体用着色剤。

【請求項3】 キャリヤーレジンとして熱可塑性樹脂をさらに配合してなることを特徴とする請求項1または請求項2記載の熱可塑性重合体用着色剤。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、熱可塑性重合体用着色剤に関する。さらに詳しくは、ステグマステロール、カンペステロール、ブラシカステロール、 $\beta$ -シトステロール等のフィトステロールまたはこれらのフィトステロールの改質物の1種または2種以上を含有する熱可塑性重合体用着色剤、並びにこれらの成分にマスターバッチのキャリヤーレジンとして熱可塑性樹脂をさらに配合してなる熱可塑性重合体用着色剤に関する。

【0002】

【従来の技術】熱可塑性重合体の着色は、着色顔料および染料等の着色成分を、あらかじめ脂肪酸金属塩、アミド系ワックス、ポリエチレンワックスなどのポリマーワックス等と混合、共粉碎あるいは混練、練肉等により分散処理を行って、ドライカラー（粉末状着色剤）とするか、またはさらにキャリヤーレジン（担体樹脂）と混練して、マスターバッチとして使用するのが一般的である。

【0003】従来のドライカラーによる着色の場合は、顔料分散剤としてステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム等の高級脂肪酸の金属塩が配合されており、このドライカラーは、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ABS樹脂等の比較的低温度で成形されるような汎用樹脂への着色には、特に問題なく使用することができるが、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂等の高温成形が要求されるエンジニアリング樹脂への使用においては、これら樹脂（または熱可塑性重合体）の熱劣化、熱分解、分子量低下等の問題を生じさせるため、使

用することができなかった。

【0004】また、着色成分と、ポリエチレンワックスなどのポリマーワックスとを配合して作成された従来のドライカラー、または、さらにキャリヤーレジンと配合して作成された従来のマスターバッチは、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂等のポリオレフィン系樹脂への着色には、非常に優れた分散性能を有しており、また比較的に優れた熱安定性を有しているが、他方、ポリオレフィン系樹脂以外の熱可塑性樹脂（熱可塑性重合体）とは相溶性および混和性が非常に悪く、着色成分の分散不良、濁り、着色むら等の問題が発生する。このため、例えばポリスチレン樹脂、AS樹脂、ABS樹脂等のポリスチレン系樹脂、並びにポリアミド系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリメチルペンテン樹脂等のエンジニアリング樹脂への着色には適正（相溶性不良、着色顔料の分散不良等）が合わない等のことから使用することができなかった。

【0005】したがって、これらエンジニアリング樹脂への着色において、着色成分の分散性が優れ、かつ、これらの樹脂への相溶性、熱安定性に優れた熱可塑性重合体用着色剤の開発が強く望まれていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、着色成分が熱可塑性重合体の種類によって異なることなく容易に分散して均一に着色することのできる熱可塑性重合体用着色剤を提供することである。特に、ポリスチレン系樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリメチルペンテン樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂、ポリアミド系樹脂等の透明性を有する熱可塑性重合体に添加し、着色成形した場合に、これらの熱可塑性重合体への着色成分の分散性が優れ、分散不良に伴う顔斑（顔料の凝集体）や相溶性不良に伴う色むら等を生じさせることのない熱可塑性重合体用着色剤を提供することである。

【0007】また、成形加工温度が240℃を超えるような高温成形が要求されるエンジニアリング樹脂、例えばポリカーボネート樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリアミド系樹脂等の熱可塑性重合体に添加し、着色成形した場合にも、熱劣化、熱分解等の変質を起こさず、またこれら熱可塑性重合体の機械的強度物性の低下、分子量の低下を生じさせない熱可塑性重合体用着色剤を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前述した従来の着色剤がもつ問題点を解決すべく鋭意研究を重ねていた際、ある植物から抽出されたワックス状物質を前記した高温成形が要求される（高融点を有する）熱可塑性重合体に添加、配合し、試験サンプルを作成してみた

ところ、このワックス状物質が着色成分の分散性を著しく向上させる特徴を有しており、また、これら熱可塑性重合体との相溶性、混和性がよく、しかも、これら熱可塑性重合体の熱による熱分解、熱劣化等の変質を抑制する特徴を有していることを見いだした。そして、植物から抽出されたこの物質について成分を分析したところ、後述するフィトステロールおよびフィトステロールのエステル成分が比較的多く含まれていることが判った。

【0009】さらに、本発明者らは、医薬用途に使われているコレステロールの制御剤が植物から抽出、精製されたフィトステロールを主成分としていることに着目し、この制御剤に着色成分等を配合し、混合および共粉砕してドライカラーを作成し、また、さらにキャリアーレジンに配合して押出機によりマスターバッチを作成して、これらの着色剤を、ポリカーボネート樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂等に適用したところ、着色成分の分散性が優れていること、また高温成形においても熱分解や熱劣化を起こさせない効果があることを見いだした。

【0010】本発明者らは、さらに、透明性を有する多種類の熱可塑性重合体への着色、および高温成形が要求される多種類の熱可塑性重合体への着色について研究を拡大し、いずれも良好な結果を得て、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、以下に示すとおりである。

【0011】(1) 着色成分として無機顔料、有機顔料、染料および無機体質顔料から選ばれた1種または2種以上、並びに少なくとも0.1重量%のスチグマステロール、カンベステロール、ブラシカステロール、 $\beta$ -シトステロールおよびこれら環状アルコールの改質物から選ばれた1種または2種以上を含有することを特徴とする熱可塑性重合体用着色剤。

【0012】(2) 着色成分として無機顔料、有機顔料、染料および無機体質顔料から選ばれた1種または2種以上、少なくとも0.1重量%のスチグマステロール、カンベステロール、ブラシカステロール、 $\beta$ -シトステロールおよびこれら環状アルコールの改質物から選ばれた1種または2種以上、並びに合成ワックス、天然ワックス、高級脂肪酸、高級脂肪酸の金属塩および脂肪酸のアミド等から選ばれた1種または2種以上を含有することを特徴とする熱可塑性重合体用着色剤。

【0013】(3) キャリヤーレジンとして熱可塑性樹脂をさらに配合してなることを特徴とする前記(1)または(2)項記載の熱可塑性重合体用着色剤。以下に、本発明をさらに詳細に説明する。

【0014】本発明では、着色成分として、無機顔料、有機顔料、染料および無機体質顔料から選ばれた1種または2種以上が必須である。着色成分のうち無機顔料としては、例えば酸化チタン、カーボンブラック、硫化カドミウム(黄色)、硫セレン化カドミウム(橙色または

赤色)、クロームイエロー(黄鉛)、クロームオレンジ、井柄(赤色酸化鉄、黄色酸化鉄)、群青、コバルトバイオレット、クロムグリーン、アルミン酸コバルト、チタニウムイエロー、硫化亜鉛、酸化亜鉛、硫酸バリウム、焼成顔料(複合金属酸化物系の顔料)等の無機顔料が使用される。また、有機顔料もしくは染料としては、アゾ系顔料、ポリアゾ系顔料、イソインドリノン顔料、キノフタロン顔料、キナクリドン顔料、ペリノン系顔料、ベリレン顔料、アンスラキノン顔料、銅フタロシアニン顔料等の有機顔料または染料(蛍光性の染料を含む)が使用される。また、無機体質顔料としては、光拡散顔料としてのタルク、クレー、シリカ、炭酸カルシウム、合成および天然のゼオライト等の無機体質顔料並びにマイカ箔チタンコート粉(パール顔料)、アルミ、銅等の金属箔粉顔料が使用される。なお、本発明は、これらの例示に制限されるものではない。

【0015】本発明では、着色成分の分散媒体または配合媒体として、スチグマステロール、カンベステロール、ブラシカステロール、 $\beta$ -シトステロールの環状アルコール(フィトステロール)およびこれらの改質物から選ばれた1種もしくは2種以上が必須である。

【0016】環状アルコール(フィトステロール)またはそのエステル(フィトステロールエステル)は、ある種の植物中に比較的少量であるが含有されており、これらの植物から抽出、精製して得ることができる。また、この抽出、精製されて得られたフィトステロールおよびフィトステロールエステルは、さらに反応を進めて、脂肪酸等の有機酸やスルホン酸等の無機酸とのエステルとすることができ、またはNa、K、Ca、Cu、Mg、Zn、Al等の金属と反応させてフィトステロールの金属化合物(金属付加反応生成物)とすることができる。

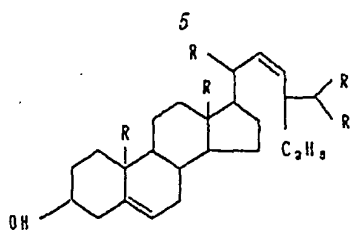
【0017】前記した本発明でいう環状アルコールの改質物とは、例えば、フィトステロールエステル、脂肪酸等の有機酸とのエステル、スルホン酸等の無機酸とのエステル、Na、K、Ca、Cu、Mg、Zn、Al等との金属付加反応生成物、またはメチル、エチル等のアルキルでアルコキシ化された環状アルコールの改質物をいう。これらの環状アルコールの改質物は、フィトステロールと同様の多くの環状の基本骨格を有している。

【0018】フィトステロールの成分であるスチグマステロール(融点 $170^{\circ}\text{C}$ )、カンベステロール(融点 $157^{\circ}\text{C}$ )、ブラシカステロール(融点 $145^{\circ}\text{C}$ )および $\beta$ -シトステロール(融点 $140^{\circ}\text{C}$ )は、いずれも $140^{\circ}\text{C}$ 以上の高い融点を有する環状アルコールである。

【0019】これらの環状アルコールを分子式で示すと、それぞれ $\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{O}$ 、 $\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{O}$ 、 $\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{O}$ および $\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{O}$ であり、また構造式で示すと、下記する化1、化2、化3および化4のとおりである。

【0020】

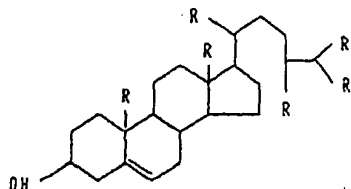
【化1】



(Rは、メチル基を表す。)

【0021】

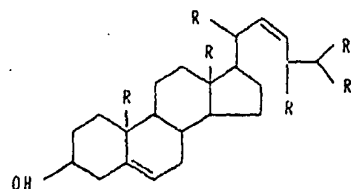
【化2】



(Rは、メチル基を表す。)

【0022】

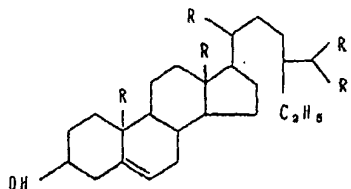
【化3】



(Rは、メチル基を表す。)

【0023】

【化4】



(Rは、メチル基を表す。)

【0024】これらの環状アルコールは、植物の中でも、特に大豆、菜種、トール、小豆、砂糖きび等の農産物、昆布等の海産物に比較的少量ではあるが含まれており、これらの植物中に前記の環状アルコールが混合物として存在している。例えば、大豆に含まれる環状アルコール（フィトステロール）は、約0.08重量%の割合で含まれており、 $\beta$ -シトステロール、カンベステロール、スチグマステロールの3種の環状アルコールおよびそのエステルが主成分となっている。また、菜種に含まれる環状アルコールは、約0.04重量%の割合で含まれており、 $\beta$ -シトステロール、スチグマステロール、カンベステロール、ブラシカステロールの4種の環状ア

6

ルコールが主成分となっている。

【0025】これらの環状アルコールまたはそのエステルを大量に得るには、例えば大豆からであると、大豆油の精製、脱臭工程において溜出してくるスクムを、ヘキサン、メタノール等の溶媒を用いて抽出し、最後に環状アルコールおよびそのエステルを結晶化して得ることができる。さらに精製を行うことによって純度を上げることができる。

【0026】このようにして得られる本発明の環状アルコール（フィトステロール）は、着色成分に配合して、混合または混練することにより、着色成分の分散性を非常に向上させる特徴を有している。すなわち、これらの環状アルコール（フィトステロール）は、熱可塑性重合体の種類によって異なることなく熱可塑性重合体との混和性、相溶性に優れており、その中でも特に、ポリカーボネート樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、メチルメタクリレート樹脂、ポリメチルペンテン樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂、ポリアミド系樹脂等の高温成形加工が要求される熱可塑性重合体との混和性、相溶性に優れている。また、フィトステロールが添加、配合された熱可塑性重合体は、熱劣化、分子量低下を起こさずに非常に優れた熱安定性を有している。

【0027】また、植物から抽出されるもう一方の成分である環状アルコールのエステル（フィトステロールエステル）は、一般的にはフィトステロールと高級脂肪酸とのエステルであり、これらの融点は約90℃前後で、元の環状アルコール（フィトステロール）の融点よりも若干低下する傾向にある。しかし、これらの環状アルコールのエステル成分もまた、元の環状アルコールと同様、前記した熱可塑性重合体との混和性および相溶性に優れており、また、前記した着色成分と配合し、混合または混練などの表面処理を行うことにより、着色成分の分散性を著しく向上させる特徴を有している。また、このフィトステロールエステルが配合された熱可塑性重合体は、優れた熱安定性を有している。

【0028】本発明では、スチグマステロール、カンベステロール、ブラシカステロール、 $\beta$ -シトステロールの環状アルコール（フィトステロール）およびこれらの改質物から選ばれた1種もしくは2種以上が、着色成分、フィラー（充填剤）、その他の添加剤等に対して、一般的には0.1～99重量%、好ましくは2～80重量%、最も好ましくは5～60重量%の割合で配合される。0.1重量%未満の配合割合では本発明の特徴とする効果はあまり期待できない。

【0029】本発明では、着色成分の1種または2種以上と、スチグマステロール、カンベステロール、ブラシカステロール、 $\beta$ -シトステロールおよびこれらの環状アルコールの改質物から選ばれた1種または2種以上とが、配合されて熱可塑性重合体用着色剤（ドライカラー）とされる。また、さらに、マスターバッチのキャリ

ヤーレジン（担体樹脂）として熱可塑性樹脂を配合して、熱可塑性重合体用着色剤（マスターバッチ）とされる。

【0030】本発明の熱可塑性重合体用着色剤（ドライカラーおよびマスターバッチ）が適用される熱可塑性重合体には、例えば、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂、ポリメチルペンテン樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリオキシメチレン樹脂、  
10 ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリサルホン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂等のエンジニアリングプラスチックと称される熱可塑性重合体、並びにポリエチレンおよびその共重合体、ポリプロピレンおよびその共重合体、ポリスチレンおよびその共重合体、AS樹脂、ABS樹脂、塩化ビニールおよびその共重合体、塩化ビニリデンおよびその共重合体、酢酸ビニールおよびその共重合体、スチレンブタジエンブロックコポリマー、1、2-ポリブタジエン系熱可塑性エラストマー、スチレンブタジエン系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリウレタン系エラストマー、アイオノマー樹脂等がある。

【0031】これらの熱可塑性重合体の中で特に好ましいのは、ポリアミド系樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリメチルペンテン樹脂、AS樹脂、ABS樹脂等の熔融軟化温度が高く、高い成形加工温度が要求されるような熱可塑性重合体、並びにポリスチレン系樹脂、透明ABS樹脂、ポリプロピレンおよびその共重合体、酢酸ビニールおよびその共重合体、塩化ビニールおよびその共重合体、塩化ビニリデンおよびその共重合体、ポリエチレンおよびその共重合体等の透明性を有する熱可塑性重合体である。

【0032】また、本発明のマスターバッチのキャリアーレジン（担体樹脂）としては、前記した熱可塑性重合体と同様の樹脂を用いることができる。特に好ましい樹脂としては、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリメチルペンテン樹脂、ポリプロピレン樹脂、  
40 その他の樹脂である。

【0033】本発明では、着色成分の1種または2種以上と、ステグマステロール、カンベステロール、ブラシカステロール、 $\beta$ -シトステロールおよびこれら環状アルコールの改質物から選ばれた1種または2種以上に加えて、助剤として合成ワックス、天然ワックス、高級脂肪酸、高級脂肪酸の金属塩および高級脂肪酸のアמיד等のワックス類を配合することができる。

【0034】例えば、合成ワックスとしては、ポリエチ

レンワックス、ポリプロピレンワックス、パラフィンワックス等の合成ワックスがある。天然ワックスとしては、モンタンワックス、モンタンエステル等の鉱物系ワックス、キャンドリラワックス、カルナバワックス、砂糖キビワックス、ライスワックス（米ぬか硬化油）等の植物系ワックス、蜜ロウ、牛脂硬化油等の動物系ワックスがある。また、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウム等の高級脂肪酸の金属塩、エチレンビスアמיד、オレイン酸アמיד等の脂肪酸アמיד系滑剤、高級脂肪酸、脂肪アルコール、脂肪酸のアルコールエステル等の一般に使用される添加剤等が含まれる。

【0035】本発明の熱可塑性重合体用着色剤（ドライカラーおよびマスターバッチ）には、さらに必要に応じて、成形加工時の熱劣化を防止するための酸化防止剤、熱劣化防止剤、および金属不活性化剤等の添加剤、熱可塑性重合体の成形品の耐光性を向上させるための紫外線吸収剤、光安定剤等の添加剤を配合することができる。また樹脂の帯電性を防止するための帯電防止剤、および防曇剤等の添加剤を配合することができる。

【0036】本発明の熱可塑性重合体用着色剤の製造法としては、ヘンシェルミキサー、ブレンダー等による混合、アトマイザー等の微粉砕機による共粉砕、ロールミル、ニーダー等の混練機による混練または二軸押出機、単軸押出機等のエクストルーダー（スクリュータタイプの混練押出機）等の公知のいずれの方法も採用することができる。

【0037】例えば、本発明の熱可塑性重合体用着色剤（ドライカラー）の製造の場合には、前記した着色成分と環状アルコール（フィトステロール）またはその改質物をヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、ドラムタンブラー等の混合機で混合し、または、アトマイザー、ピンミル等の微粉砕機を使用し共粉砕して、粉末状のドライカラーとするか、または、二本ロールミル、三本ロールミル等のロールミル、加熱ニーダー、加圧加熱ニーダー、バンバリーミキサー、インテンシブミキサー等の混練機を使用して混合、混練した後にベレット状または顆粒状にするか、またはさらに粉砕してドライカラーとする方法が用いられる。

【0038】また、マスターバッチの製造の場合は、着色成分と環状アルコール（フィトステロール）またはその改質物からなる配合物を、または前記した方法で作成されたドライカラー、ベレット状または顆粒状の着色剤に、さらに、前記したキャリアーレジンとして熱可塑性樹脂を配合した後、エクストルーダー（スクリュータタイプの混練押出機）等で混練した後にベレット状（造粒）のマスターバッチとする方法が用いられる。

【0039】このようにして得られたドライカラータイプおよびマスターバッチタイプの熱可塑性重合体用着色剤は、前述した熱可塑性重合体と混合して着色された熱

可塑性樹脂組成物となる。この際、本発明の熱可塑性重合体用着色剤は、熱可塑性重合体に対して、0.01～30%の割合で添加される。

【0040】このようにして得られた熱可塑性樹脂組成物は、従来の一般的な着色剤に比べて、着色成分の分散性が優れており、顔斑（顔料の凝集体）、色むらおよび発色むら等の着色剤の分散不良を発生することがない樹脂組成物として有用である。また、この熱可塑性樹脂組成物は、フィルム、繊維等を含む種々の成型体に成型される。

【0041】

【発明の効果】

(1) 熱可塑性重合体への着色成分の分散性が優れる  
本発明の熱可塑性重合体用着色剤は、着色成分の分散性に優れており、熱可塑性重合体に対して低濃度域の0.01%から高濃度域の30%の割合で添加した場合においても、着色成分の分散不良に伴う顔料凝集体の発生が見られない。

(2) 熱可塑性重合体への均一着色性および均一発色性が優れる

ポリカーボネート樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂等の熱可塑性重合体は、均一な着色または均一に発色をさせることが大変難しい重合体とされているが、本発明の熱可塑性重合体用着色剤は、これらの重合体に低濃度域の0.01%から高濃度域の30%の割合で添加した場合においても、発色むら、着色むら等の色むらを発生させない。

【0042】(3) 高温成形が要求される熱可塑性重合体の着色熱安定性が優れる

本発明の熱可塑性重合体用着色剤は、樹脂着色時の熱安定性に優れており、ポリカーボネート樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂等の高温成形が要求されるが、樹脂の熱劣化、熱分解を発生しやすい熱可塑性重合体に対して低濃度域の0.01%から高濃度域の30%の割合で添加して着色成形した場合においても、これらの熱可塑性重合体の熱劣化、熱分解等の変質を起こさせない。また、これら熱可塑性重合体の機械的強度等の物性の低下、分子量の低下を発生させない。

【0043】

【実施例】以下に、実施例によって本発明を具体的に詳述するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例中、%とあるのは重量%を意味する。

【0044】

【実施例1～9および比較例1～5】表1に示す着色成分に対して環状アルコール（フィトステロール成分として90%以上含有）を0～100%の範囲で配合し、

ンシエルミキサーで混合した後、さらにアトマイザー（微粉碎混合機）にて共粉碎してドライカラータイプの本発明の熱可塑性重合体用着色剤（ドライカラー）を得た。また、比較として、環状アルコールが配合されていないドライカラーおよび高級脂肪酸の金属塩が配合されたドライカラーを作成した。これらドライカラーの組成を表2に示す。

【0045】さらに、これらのドライカラーを、密度1.03g/cm<sup>3</sup>、メルトフローレート（MFR）7.5g/10minの透明性ポリスチレン（GPPS）（スタイロン666、旭化成工業（株）、商品名）に対して0.01～30%の範囲で添加、配合した後、型締圧力40トンの射出成形機を使用し、肉厚1mm、2mm、3mmの3段平板状の金型を取り付け、成形温度240℃、射出圧力40kg/cm<sup>2</sup>、成形サイクル60sec/cycleの成形条件にて着色成形品（プレート）を作成した。

【0046】これらの着色成形品（プレート）について、環状アルコールが配合されていないドライカラーおよび高級脂肪酸の金属塩が配合されたドライカラーと比較して、環状アルコールが配合された場合の配合濃度ごとに、着色成分の凝集体の有無および凝集体の粒子径を光学顕微鏡にて観察し、分散性の評価を行った。

【0047】その結果、本発明のドライカラーは、着色成分の粗大凝集体が殆ど見られない非常に優れた分散性を示した。また、本発明のドライカラーは、着色成分の種類に影響されずに、どの顔料に対しても高い分散性効果が得られた。また、環状アルコール（フィトステロール成分として90%以上含有）の分散効果は、ほぼ配合濃度に比例して良くなり、実験結果から得られた適性配合濃度は、20～80%であった。

【0048】これに比較し、表2に記した環状アルコールが配合されていない着色顔料は、粒子径が100μを超えるような粗大凝集体が非常に多く見られた。また、表2に記した従来から一般的に使用されている高級脂肪酸の金属塩が配合された着色剤も、非常に優れた分散性を示していた。しかし、この高級脂肪酸の金属塩系の分散剤は、ポリカーボネート樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリアミド系樹脂等のエンジニアリング樹脂に添加、配合した場合は、それらの樹脂に対して熱劣化、熱分解および著しい分子量の低下を起こさせ、このため樹脂の機械的物性を大幅に低下させる傾向がみられ、実際には使用することができない。

【0049】

【実施例10～20および比較例6～13】表1に示す着色成分に対して環状アルコール（フィトステロール成分として90%以上含有）を0～100%の範囲で配合し、温度140℃に加熱した三本ロールミルにて混練した後、さらにバンライトL-1225（帝人化成

(株)、商品名)と混合し、35mmφの二軸押出機にて混練、ペレット化して、着色マスターペレット状の本発明の熱可塑性重合体用着色剤(マスターバッチ)を得た。比較例として、高級脂肪酸の金属塩が配合されたマスターバッチおよびポリエチレンワックスが配合された一般的な着色マスターバッチを作成した。これらの着色マスターバッチの組成を表3に示す。

【0050】さらに、これらの着色マスターバッチを、バンライトL-1225に対して1~30重量%の範囲で添加した後、型締圧力40トンの射出成形機を使用し、成形品肉厚が2mm、3mmの2段平板状の金型を取り付け、成形温度290℃、射出圧力60kg/cm<sup>2</sup>、成形サイクル60sec/cycleの成形条件にて着色成形品(プレート)を作成した。

【0051】これらの着色成形品(プレート)について、環状アルコールが配合されていないマスターバッチおよびポリエチレンワックスが配合された一般的なマスターバッチと比較して、本発明のマスターバッチの配合濃度ごとに、顔料分散性および着色成形品表面の均一着色性の試験を行った。顔料分散性については、光学顕微鏡を使用し、実施例1~9の場合と同様に、着色成形品中に存在する100μm以上の粗大な顔料凝集体の有無および粗大凝集体の大きさ(凝集体の粒径)を比較した。また、着色成形品の着色均一性については、成形品表面の着色むらおよび発色むらの発生状態を測色分光光度計(色差計)を使用し、着色成形品の中央部を基準発色とし、その周辺の角付近、4点の色差(ΔE)を測定した。ポリカーボネート樹脂に着色した場合の成形品表面の着色均一性(色差(ΔE))試験結果を、表4に示す。

【0052】その結果、表4に記したように、本発明の着色マスターバッチは、ポリカーボネート樹脂に着色した場合、マスターバッチの添加濃度が1%の低濃度域から30%の高濃度域の範囲において色差の値が、0.5以下の数値を示しており、成形品への発色むらが無く、非常に安定した着色均一性を示した。

【0053】これに対して、比較例に示された一般的なマスターバッチでは、低濃度域の1%においても、色差(ΔE)が1.5~2.0以上の比較的高い数値を示しており、また色差(ΔE)の値には成形品の測定箇所による大きなバラツキが見られた。また、マスターバッチの添加濃度が5%以上の高濃度域では、色差(ΔE)が3~5以上の非常に大きな数値を示し、また着色成形品の測定場所により非常に大きなバラツキを示していた。これは、顔料分散剤としてポリエチレンワックスや高級脂肪酸の金属塩が配合された従来のマスターバッチでは、熱可塑性重合体に着色した場合に発色むらが激しく発生していることを示している。

【0054】

【実施例21~31および比較例14~21】一般的

に、熱可塑性重合体は、着色成分、滑剤、分散剤、フィラー等の添加により、熱劣化、酸化劣化または熱分解等の樹脂劣化現象を発生し、その樹脂劣化に伴い機械的強度を低下させる原因となる。特に、高温成形が要求されるようなエンジニアリング樹脂では、それに使用される着色剤や添加剤により、機械的樹脂物性への影響が大きく左右される。以下に、本発明の熱可塑性重合体用着色剤と他の一般的な着色剤とを比較した熱安定性の比較試験を行った。

10 【0055】表1に示す着色成分に対して環状アルコール(フィステロール成分として90%以上含有)を0~100%の範囲で配合して作成された本発明の熱可塑性重合体用着色剤(ドライカラーおよびマスターバッチ)について、高温成形が要求されるようなエンジニアリング樹脂に添加し、着色した場合の熱安定性の試験(機械的樹脂物性強度試験および樹脂の分子量低下の測定)を行った。

20 【0056】また、比較例として、従来使用されている一般的な着色剤であるポリエチレンワックスが配合されたドライカラーおよび高級脂肪酸の金属塩が配合されたドライカラーの比較試験を行った。

【0057】熱安定性の評価試験としては、ポリカーボネート樹脂およびポリエチレンテレフタレート樹脂については、樹脂の分子量(極限粘度法)を測定し、その分子量の低下度合いから熱安定性の評価を行った。その試験結果を図1~4に示す。また、熱劣化または熱分解による機械的樹脂物性の低下度合いの比較として、着色成形品のアイゾット衝撃強度を測定した。その結果を表5に示す。

30 【0058】その結果、図1~4に示したように、環状アルコール(フィステロール成分として90%以上含有)を配合して作成された本発明の着色ドライカラーおよび着色マスターバッチは、ポリカーボネート樹脂に添加して着色成形した場合にも、そのポリカーボネート樹脂の分子量を殆ど低下させることなく着色させることができた。また、実際の着色成形品についても、表5に示したように、アイゾット衝撃強度の低下は殆ど見られなかった。

40 【0059】これに比較して、従来一般的に使用されている高級脂肪酸の金属塩が配合された着色剤は、ポリカーボネート樹脂の分子量を激しく低下させる傾向が見られ、また一般的な添加濃度においても、元の分子量(25000)に対して約70%の15000~18000に低下していた。また、着色成形品のアイゾット衝撃強度についても、添加濃度に比例してアイゾット衝撃強度の低下が顕著に見られた。

【0060】

【実施例32】無機顔料として、密度4.2g/cm<sup>3</sup>、平均粒子径0.21μmのルチル型酸化チタン(タイペークCR-60、石原産業(株)商品名)を使

13

用し、この酸化チタンに環状アルコール（フィトステロール成分として90%以上を含有）を20%配合し、ヘンシェルミキサーで混合した後、さらにアトマイザー（微粉碎混合機）にて共粉碎してドライカラータイプの本発明の熱可塑性重合体用着色剤（ドライカラー）を得た。

【0061】さらに、このドライカラーを、密度1.40、融点260℃のポリエチレンテレフタレート（三井PET J125、三井ベツ樹脂（株）、商品名）に対して0.01~10%の濃度に添加した後、型締圧力40トンの射出成型機を使用して、成形温度270℃、射出圧力50kg/cm<sup>2</sup>、成形サイクル60sec/cycleの成形条件にて着色成形品（プレート）を作成した。

【0062】この着色成形品（プレート）について、溶液粘度法によりポリエチレンテレフタレート樹脂の分子量の測定を行い、その分子量の低下度合いから着色剤の熱安定性の評価を行った。その結果を図5に示す。

【0063】その結果、本発明の熱可塑性重合体用着色剤は、低濃度の0.01%から比較的高濃度の5%の添加濃度まで、ポリエチレンテレフタレート樹脂の分子量低下が殆ど見られなかった。但し、10%の高濃度添加においては、若干の分子量低下が見られた。

【0064】

【比較例22】実施例32に対して、環状アルコール（フィトステロール成分として90%以上を含有）に代えて高級脂肪酸の金属塩を配合し、実施例32の場合と同様に、一般的なドライカラータイプの着色剤を作成し、さらに実施例32と同様の樹脂、成形装置および成形条件にて着色成形品プレートを作成し、この着色成形品について、ポリエチレンテレフタレート樹脂の分子量の測定を行った。その結果を図5に示す。

【0065】高級脂肪酸の金属塩が配合された一般的な着色剤の場合は、添加濃度が、極微量の0~0.01%までの濃度では特に顕著な分子量低下は見られないが、比較的に低濃度の0.025%以上の添加濃度において顕著な分子量低下が見られ、0.5%添加濃度では分子量が約60%に低下してしまった。

【0066】

【実施例33】有機系の着色顔料として、α型の銅フタロシアニンブルー（C. I. Pigment Blue 15:4）の密度1.6g/cm<sup>3</sup>、平均粒子径0.

14

10μmの商品名ファーストゲンブルー5050（大日本インキ（株）製）を使用し、環状アルコール（フィトステロール成分として90%以上を含有）を50%配合し、ヘンシェルミキサーで混合した後、さらにアトマイザー（微粉碎混合機）にて共粉碎してドライカラータイプの本発明の熱可塑性重合体用着色剤（ドライカラー）を得た。

【0067】さらに、このドライカラーを、密度1.40、融点260℃のポリエチレンテレフタレート（三井PET J125、三井ベツ樹脂（株）、商品名）に対して、0.01~10%の濃度に添加した後、型締圧力40トンの射出成型機を使用して、成形温度270℃、射出圧力50kg/cm<sup>2</sup>、成形サイクル60sec/cycleの成形条件にて着色成形品（プレート）を作成した。

【0068】実施例32と同様に、この着色成形品について、溶液粘度法によりポリエチレンテレフタレート樹脂の分子量の測定を行い、その分子量の低下度合いから着色剤の熱安定性の評価を行った。その結果を図6に示す。

【0069】その結果、本発明の熱可塑性重合体用着色剤は、低濃度の0.01%から比較的に高濃度の5%の添加濃度まで、ポリエチレンテレフタレート樹脂の分子量低下は殆ど見られなかった。但し、10%の高濃度添加においては、若干の分子量低下が見られた。

【0070】

【比較例23】実施例33に対して、環状アルコール（フィトステロール成分として90%以上を含有）に代えて高級脂肪酸の金属塩を配合し、実施例33の場合と同様に、一般的なドライカラータイプの着色剤を作成し、さらに実施例33と同様の樹脂、成形装置および成形条件にて着色成形品（プレート）を作成し、この着色成形品について、ポリエチレンテレフタレート樹脂の分子量の測定を行った。その結果を図6に示す。

【0071】その結果、高級脂肪酸の金属塩が配合された一般的な着色剤は、添加濃度が、極微量の0~0.01%までの濃度では特に顕著な分子量低下は見られなかったが、比較的に低濃度の0.02%以上の添加濃度において顕著な分子量の低下が見られ、0.3%の添加濃度では分子量が約50%に低下していた。

【0072】

【表1】

## 着色成分の種類

記号	着色成分		C. I. Name
TW-1	酸化チタン系ホワイト	無機顔料	Pigment White 6
UB-2	ウルトラマリンブルー	無機顔料	Pigment Blue 29
OY-3	縮合アゾ系イエロー	有機顔料	Pigment Yellow 94
OR-4	ペリレン系レッド	有機顔料	Pigment Red 178
CB-5	フタロシアニン系ブルー	有機顔料	Pigment Blue 15
BK-6	カーボンブラック	無機顔料	Furnace Black type
DY-7	モノアゾ系イエロー	染料	Solvent Yellow 16
DR-8	アンスラキノン系レッド	染料	Solvent Red 151

[0073]

\* \* [表2]

熱可塑性重合体用着色剤（ドライカラー）の組成

	着色成分 (%)		STEL (%)	高級脂肪酸の金属塩 (%)
	記号	配合量		
実施例 1	TW-1	90	10	0
実施例 2	UB-2	70	30	0
実施例 3	OY-3	50	50	0
実施例 4	CB-5	30	70	0
実施例 5	BK-6	20	80	0
実施例 6	DY-7	99.9	0.1	0
実施例 7	DY-7	99	1	0
実施例 8	DY-7	95	5	0
実施例 9	DR-8	90	10	0
比較例 1	TW-1	90	0	10
比較例 2	TW-1	100	0	0
比較例 3	CB-5	30	0	70
比較例 4	CB-5	100	0	0
比較例 5	DR-8	100	0	0

STEL: 環状アルコール（フィトステロール成分として90%以上含有）

[0074]

[表3]



熱可塑性重合体用着色剤（マスターバッチ）の組成

	着色成分 (%)		STEL (%)	PEワッ クス (%)	高級脂肪 酸の金属 塩 (%)	樹脂 (%)
	記号	配合量				
実施例10	TW-1	35	15	0	0	50
実施例11	TW-1	15	35	0	0	50
実施例12	OR-4	30	20	0	0	50
実施例13	CB-5	5	55	0	0	60
実施例14	BK-6	10	20	0	0	70
実施例15	BK-6	1	29	0	0	70
実施例16	DY-7	30	10	0	0	60
実施例17	DY-7	20	20	0	0	60
実施例18	DR-8	40	10	0	0	50
実施例18	DR-8	25	25	0	0	50
実施例20	DR-8	10	40	0	0	50
比較例6	OY-3	10	0	30	0	60
比較例7	OR-4	30	0	0	20	50
比較例8	OR-4	10	0	40	0	50
比較例9	CB-5	5	0	55	0	60
比較例10	BK-6	10	0	0	20	70
比較例11	BK-6	1	0	29	0	70
比較例12	DY-7	30	0	0	10	60
比較例13	DR-8	10	0	40	0	50

樹脂：パンライトL-1225（帝人化成（株）商品名）

30 〔表4〕

〔0075〕

着色成形品表面の色差 ( $\Delta E$ ) / 均一着色性

	着色剤の添加濃度 (%)	各点 (4点) における色差 ( $\Delta E$ )			
		1	2	3	4
実施例10	1	0.14	0.11	0.08	0.12
実施例11	3	0.04	0.02	0.00	0.01
実施例12	5	0.02	0.03	0.03	0.01
実施例13	30	0.00	0.00	0.00	0.01
実施例14	5	0.00	0.00	0.00	0.01
実施例15	20	0.00	0.00	0.00	0.00
実施例16	0.5	0.17	0.18	0.15	0.08
実施例17	1	0.08	0.06	0.05	0.05
実施例18	5	0.01	0.02	0.00	0.01
実施例19	10	0.00	0.00	0.01	0.00
実施例20	30	0.00	0.00	0.00	0.00
比較例6	5	3.38	2.76	3.13	3.24
比較例7	5	3.05	2.42	3.44	1.89
比較例8	10	2.75	2.07	3.15	4.13
比較例9	30	2.65	4.52	1.47	3.78
比較例10	5	2.30	1.57	3.74	2.63
比較例11	20	4.67	3.24	5.68	6.03
比較例12	0.5	3.94	6.28	2.65	5.45
比較例13	30	4.12	3.32	5.24	2.43

[表5]

[0076]

着色剤の添加濃度によるアイゾット衝撃強度の比較

	使用した 着色剤の 組成	添加濃度によるアイゾット衝撃強度			
		1%	3%	5%	10%
実施例21	実施例10	83	82	82	80
実施例22	実施例11	82	82	81	80
実施例23	実施例12	83	81	81	80
実施例24	実施例13	83	83	81	81
実施例25	実施例14	83	82	80	79
実施例26	実施例15	82	82	81	80
実施例27	実施例16	83	82	82	81
実施例28	実施例17	82	82	82	81
実施例29	実施例18	82	83	82	81
実施例30	実施例19	82	82	82	81
実施例31	実施例20	83	83	82	82
比較例14	比較例6	80	78	74	66
比較例15	比較例7	72	64	60	54
比較例16	比較例8	81	78	75	62
比較例17	比較例9	80	77	72	64
比較例18	比較例10	72	66	58	51
比較例19	比較例11	81	78	72	65
比較例20	比較例12	73	67	62	54
比較例21	比較例13	80	77	73	64

ブランク（添加なし）のアイゾット衝撃強度：82 Kg f・cm/cm

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の熱可塑性重合体用着色剤（ドライカラー）をポリカーボネート樹脂に添加したときの添加濃度とポリカーボネート樹脂の分子量との関係を示すグラフである。

【図2】本発明の熱可塑性重合体用着色剤（ドライカラー）をポリカーボネート樹脂に添加したときの添加濃度とポリカーボネート樹脂の分子量との関係を示すグラフである。

【図3】本発明の熱可塑性重合体用着色剤（マスターバッチ）をポリカーボネート樹脂に添加したときの添加濃度とポリカーボネート樹脂の分子量との関係を示すグラフである。

30 【図4】本発明の熱可塑性重合体用着色剤（マスターバッチ）をポリカーボネート樹脂に添加したときの添加濃度とポリカーボネート樹脂の分子量との関係を示すグラフである。

【図5】本発明の熱可塑性重合体用着色剤（ドライカラー）をポリエチレンテレフタレート樹脂に添加したときの添加濃度とポリエチレンテレフタレート樹脂の分子量との関係を示すグラフである。

40 【図6】本発明の熱可塑性重合体用着色剤（ドライカラー）をポリエチレンテレフタレート樹脂に添加したときの添加濃度とポリエチレンテレフタレート樹脂の分子量との関係を示すグラフである。